Versuche zur Darstellung von Molybdän-Alkylverbindungen und Innercomplexen Molybdaten.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt von der Philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Berlin

von

Ali Ibrahim

aus Schoback, Scharkiah (Aegypten)

Tag der mündlichen Prüfung: 18. Februar 1932.

Tag der Promotion: 9. Mai 1932

Druck von Gebr. Hoffmann, Charlottenburg, Schillerstr. 44.

237

Referenten: Prof. Dr. A. Rosenheim
Prof. Dr. W. Schlenk

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Einleitung.

Die Fähigkeit der Metalle, mit organischen Radikalen Metallalkylverbindungen zu bilden, hat seit vielen Jahrzehnten die Chemiker vielfach beschäftigt. Vor mehr als 70 Jahren hat bekanntlich Frankland [1]) als erste Metallalkylverbindungen die Zinkalkyle dargestellt und ihre Bedeutung für die Synthese organischer Verbindungen sofort erkannt. In schneller Folge wurden andere analoge Stoffe erhalten, bis die Synthese mittels metallorganischer Verbindungen in den Magnesiumalkylverbindungen Grignards in den letzten Jahrzehnten ihre größten Erfolge erzielte. Immerhin gelang es nicht, von sehr zahlreichen Metallen Alkylverbindungen darzustellen, sodaß man frühzeitig die Ansicht aussprach, daß manche Elementgruppen von vornherein zur Bindung organischer Radikale überhaupt nicht befähigt seien. Mendelejeff glaubte zuerst, eine Beziehung dieser Fähigkeit zur Stellung der Elemente in seinem periodischen System der Elemente feststellen zu können, und sagte in der 6. russischen Auflage seiner „Grundlagen der Chemie", S. 445: „Wenn ein Element eine Wasserstoffverbindung vom Typus MeHn bildet, so liefert es auch eine metallorganische Verbindung vom gleichen Typus. Metalle der ungeraden Reihen, welche zur Bildung von Wasserstoffverbindungen unbefähigt sind und Oxyde von der Form Me_2O, MeO, Me_2O_3 geben, können metallorganische Verbindungen, welche den höchsten Oxydverbindungen entsprechen, bilden. Metalle der geraden Reihen geben anscheinend garkeine metallorganischen Verbindungen."

Mendelejeff selbst hat zwar später die strenge Formulierung dieser Behauptung fallen lassen; aber andere wie Zelltner [2]) haben eine ähnliche, wenn auch beschränktere Formulierung aufrecht erhalten und es galt als feststehend, daß gewisse Gruppen des perio-

1) Lieb. Ann. 71, 713 und 85. 386 (1853).
2) J. f. Prakt. Chemie (2) 77, 394 (1908).

dischen Systems wie z. B. die 4. Nebengruppe Ti, Zr, Ce, Th und die 6. Nebengruppe Cr, Mo, W, U Metallalkylverbindungen nicht bilden, bis es in neuester Zeit F. Hein in einer Reihe sehr interessanter Arbeiten gelungen ist, Alkylverbindungen des Chroms darzustellen.

Hein hat durch Einwirkung von Grignards Reagens auf $CrCl_3$ und CrO_2Cl_2 bekanntlich Pentaalkyl- und Tetraalkylverbindungen hergestellt, die schon durch die Valenz des Chroms besonderes Interesse erwecken. Denn aus dem dreiwertigen Chrom, das sonst kationisch die höchste Wertigkeit des Elementes darstellt, entstehen hier stark basische Verbindungen des 4- und 5-wertigen Elementes. Auf diese Arbeiten, in deren ersten[3]) die Pentaphenylverbindungen behandelt werden, wird noch eingehender weiter unten zurückzukommen sein.

Diese Erfolge machten es von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die anderen Elemente der 6. Nebengruppe des periodischen Systems ähnlich reagieren würden, und es sollte deswegen in folgender Arbeit festgestellt werden, ob und welche Wertigkeitsstufen des Molybdäns mit Grignards Reagens reaktionsfähig sein würden.

Wie hier vorweggenommen sei, zeigte sich, daß vor allem die Verbindungen des dreiwertigen Molybdäns außerordentlich reaktionsfähig gegen Grignards Reagens sind, da hierbei offenbar Alkylverbindungen entstehen, deren Darstellung in reinem Zustand noch größere Schwierigkeiten macht als beim Chrom und deswegen noch nicht vollständig gelang. Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns, die allerdings nur in den stark komplexen polymeren Halogenverbindungen der Zusammensetzung Mo_3Cl_6 und Mo_3Br_6 bekannt sind, verhielten sich dagegen vollständig träge, was vielleicht auf die Polymere zurückzuführen ist. Verbindungen höherer Wertigkeitsstufe des Molybdäns werden durch Grignards Reagens vorwiegend reduziert, und die hierbei auftretenden Reaktionen wurden nicht in den Kreis dieser Untersuchung gezogen.

Dagegen ist es schon lange bekannt, daß die höchstwertigen Verbindungen des Molybdäns, also die des sechswertigen und fünfwertigen Elementes, außerordentlich dazu neigen, mit organischen Verbindungen, vor allem mit organischen Oxysäuren und Poly-

3) Berichte 54, 1905 (1921).

phenolen, komplexe Anionen zu bilden oder sich mit Diketonen, wie Acetylaceton oder dem Salicylsäureester zu neutralen Körpern zu vereinigen. Diese Verbindungen zeigen mitunter äußerlich eine gewisse Aehnlichkeit mit den Heteropolysäuren des Molybdäns, deren Mannigfaltigkeit und Beständigkeit ja allgemein bekannt ist. Diese Aehnlichkeit ist aber nur äußerlich geblieben, und die Versuche zur Erklärung ihrer Struktur nach denselben Grundlagen wie die der Heteropolysäuren hat niemals vollständig befriedigt. Am längsten bekannt sind von derartigen Verbindungen die Molybdänsäureoxalate, von denen zwei Reihen dargestellt werden können, nämlich auf 1 neutrales Oxalat $R_2C_2O_4$ solche, die 1 Molybdänsäureradikal und solche, die 2 Molybdänsäureradikale enthalten. Diese Verbindungen sind zuerst entdeckt von E. Péchard[4]) und dann untersucht von A. Rosenheim mit verschiedenen Mitarbeitern[5]). Die Strukturformeln, die ursprünglich für diese Verbindungen aufgestellt wurden, in denen an die Oxalatradikale Molybdänatreste $(R_2MoO_3)''$ oder $(RMoO_3)'$ angelagert gedacht waren, entsprechen den Tatsachen nicht, da sämtliche Salze ein Mol. Konstitutionswasser fest gebunden enthalten.

Aehnliche Erwägungen gelten für die Molybdänsäuretartrate, deren Existenz in der Lösung zuerst gefolgert wurde aus dem drehungsändernden Einfluß, den Molybdänate auf die wässerigen Lösungen von Weinsäure und Tartraten ausüben.

Vom Standpunkte dieser Erscheinung aus ist die Bildung solcher Verbindungen in den wässerigen Lösungen schon frühzeitig vielfach untersucht worden, und dabei wurden aus den Maxima der Drehungsänderungen Schlüsse auf die molekulare Zusammensetzung der in Lösung entstehenden komplexen Anionen gezogen. In festem Zustande wurden dann zwei Reihen dargestellt, nämlich solche der Zusammensetzung

$$„R_2C_4H_4O_6 \cdot MoO_3 \quad xH_2O \; (R = K, Na, Li, Mg)“$$

und die zweite Reihe der Zusammensetzung

$$„(RH_5C_4O_6)_2 \cdot MoO_3 \quad xH_2O“.$$

Die Untersuchung dieser Verbindungen zeigte, daß sie komplexe Anionen von großer Beständigkeit enthalten, was auch daraus folgt,

4) Compt. Rend. 108, 1652 (1889).

5) Zeitschrift f. anorg. Chem. 4, 362 (1893) 11, 333 (1896) 21, 15 (1899) 34, 436 (1903).

daß das hohe optische Drehungsvermögen ihrer Lösungen sich mit steigender Verdünnung kaum ändert, daß also eine hydrolytische Zersetzung der Anionen kaum eintritt.

Ganz ähnliche Verbindungen konnten mit anderen Oxysäuren wie der Apfelsäure, Zitronensäure, Milchsäure wenigstens in der Lösung nachgewiesen werden, und in neuerer Zeit hat R. F. Weinland [6]) die Verbindungsfähigkeit des Molybdäntrioxyds auch mit Salicylsäure, Orthooxynaphtoesäure und Brenzcatechin nachgewiesen, auf die weiter unten ausführlicher zurückgekommen wird.

A. Rosenheim und Bertheim [7]) haben ferner gefunden, daß Molybdäntrioxyd sich nicht nur mit Acetylaceton, sondern auch mit Salicylsäureestern und Salicylaldehyd zu gut kristallisierten Verbindungen vereinigt, die dann J. Felix [8]) weiter untersuchte, ohne eine Aufklärung ihrer Konstitution geben zu können. Diese Verbindungen verhielten sich zum Unterschiede von den oben erwähnten Verbindungen mit organischen Säuren als Neutralkörper.

Die Untersuchungen der letzten Jahre von R. F. Weinland und seinen Schülern sowie einige Arbeiten von A. Rosenheim und seinen Mitarbeitern haben den Begriff der „innerkomplexen Salze" außerordentlich erweitert, indem sie zeigten, daß die zahlreichen Verbindungen von Polyphenolen, wie vor allem Brenzcatechin und von Oxysäuren, wie besonders der Salicylsäure, zu dieser Verbindungsklasse gehören. Die Carboxylgruppe der Oxysäuren oder eine Hydroxylgruppe der Polyphenole ist, um die Werner'sche Ausdrucksweise zu gebrauchen, durch Hauptvalenz an das zentrale Metallatom gebunden, während die Hydroxylgruppe der Oxysäuren oder die zweite Hydroxylgruppe der Polyphenole durch Nebenvalenz gebunden wird. Mit diesen Verbindungen vergleichbar sind hier unzweifelhaft auch die komplexen Oxalate, in denen die Oxalsäure sich wie eine Orthooxysäure verhält.

Um diese Schlußfolgerung auch für die Verbindungen der Molybdänate mit den verschiedenen organischen Radikalen zu prüfen, wurden im Folgenden einige Vertreter der bisher bekannten Verbindungsgruppen erneut untersucht, und es gelang hierbei, eine Reihe neuer Verbindungen darzustellen.

---

6) Zeitschrift f. anorg. Chemie 108, 248, 231 (1919).
7) Zeitschrift f. anorg. Chemie 34, 439 (1903).
8) Dissertation Berlin 1912.

Experimenteller Teil.

I. Versuche zur Darstellung von Molybdänalkylverbindungen.

Wie in der Einleitung erwähnt, erlaubten die Ergebnisse von Hein bei der Darstellung von Chromalkylverbindungen den Schluß, daß entsprechende Verbindungen des Molybdäns darstellbar sein mußten. Es sollte deswegen zunächst festgestellt werden, ob irgendwelche Halogenverbindungen des Molybdäns mit Grignards Reagens überhaupt reagierten und welche derselben die aussichtsreichste Reaktionsfähigkeit zeigte. Von vornherein ausgeschlossen schien nach älteren Vorversuchen die Reaktionsfähigkeit der Verbindungen des fünfwertigen Molybdäns, die durch alle organischen Einflüsse sehr schnell und stark reduziert wurden und dabei höchstens zu Gemischen führen konnten. Verbindungen des vierwertigen Molybdäns sind, soweit sie nicht sehr starke komplexe Verbindungen bilden, wie die Molybdäncyanide, außerordentlich unbeständig und in reinem Zustand nicht darstellbar, und es wurden deswegen zunächst Verbindungen des zwei- und dreiwertigen Molybdäns dargestellt.

1. Darstellung des Ausgangsmaterials.

Nach obigen Darlegungen war es notwendig, Halogenverbindungen des zwei- und dreiwertigen Molybdäns darzustellen. Die Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns haben nach den bekannten Untersuchungen von Blomstrand, wie durch mehrere moderne Arbeiten, zuletzt die von A. Rosenheim sowie von K. Lindner und seinen Mitarbeitern bestätigt ist, die polymere Formel Mo_3Br_6 bezw. Mo_3Cl_6. Wahrscheinlich ist auch, daß das Jodid, dessen genaue Untersuchung noch aussteht, analog als Mo_3J_6 zu formulieren ist. Diese Verbindungen entstehen, wenn die Halogene in Gasform

bei hoher Temperatur, unter Ausschluß von Sauerstoff auf metallisches Molybdän einwirken. Die Temperaturgebiete sind experimentell noch nicht genau abgegrenzt, und so bilden sich leicht neben den Verbindungen des zweiwertigen Molybdäns auch solche des höherwertigen.

Diese Schwierigkeiten sind besonders groß bei der Darstellung der Chloride, bei der es allerdings gelungen ist, in neuerer Zeit durch Erhitzung von metallischem Molybdän im Phosgenstrome das Dichlorid innerhalb eines Temperaturgebietes von 500—700 ° verhältnismäßig rein, nur gemischt mit etwas Pentachlorid, das durch Sublimation leicht zu entfernen ist, darzustellen. Das Optimum der Dichloridbildung im Phosgenstrome liegt von 600—620 °.

Dagegen ist das Molybdäntrichlorid sehr schwer rein und frei von Oxychloriden zu erhalten, da hierbei — es entsteht im Chlorstrom natürlich bei niedrigerer Temperatur als das Dichlorid — sich immer Pentachlorid beimengt, das bei der Sublimationsfähigkeit beider Chloride schwer zu trennen ist.

Wesentlich günstiger liegen die Bedingungen für die Darstellung der entsprechenden Bromide, die für vorliegende Zwecke gewonnen wurden.

a) Molybdändibromid.

Die Darstellung des Molybdändibromids ist zuerst Blomstrand [9]) gelungen. Dann hat dieselbe später Atterberg durchgeführt. Genau ausgearbeitet wurde sie in neuester Zeit von K. Lindner und H. Helwig [10]), nach deren Angaben in Folgendem verfahren wurde: Ein kurzes Verbrennungsrohr wurde auf einem kleinen Gasofen angeordnet, derart, daß eine doppelte Gaszufuhr möglich war. An dem einen Schenkel desselben wurde ein kleiner Destillationskolben angebracht, der zu einem Drittel mit Brom gefüllt war, durch das reines Kohlendioxyd geleitet wurde. Der zweite Schenkel war direkt mit der Kohlendioxydquelle nach Zwischenschaltung einer mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche verbunden. An beiden Gaszuführungsschenkeln waren gut eingeschliffene Glashähne angebracht. Das andere Ende des kurzen Verbrennungsrohres, das

9) J. f. prakt. Chem. 82, 433 (1861).
10) Zeitschrift f. anorg. Chemie 142, 180 (1925).

etwas über den Gasofen herausragte, war ein wenig nach unten gebogen und führte direkt in eine gasdicht angebrachte, in kaltem Wasser gekühlte Vorlage, die einen Glasstutzen besaß, aus dem die überschüssigen Bromdämpfe direkt in den Abzug abgeleitet wurden.

Das Verbrennungsrohr wurde mit zwei Porzellanschiffchen beschickt, die mit chemisch reinstem fein pulverigen metallischen Molybdän gefüllt waren. Die ganze Apparatur wurde dann durch längeres Durchleiten vollständig mit reinem Kohlendioxyd gefüllt, dann wurden die Gasflammen entzündet und die Temperatur, mit einem Thermoelement kontrolliert, auf 600—700 ° gebracht. Nunmehr wurde der Kohlendioxydstrom durch den mit Brom beschickten Fraktionskolben geleitet, der vorsichtig mit Wasser von 30—40 ° erwärmt wurde. Geringe Mengen von Molybdänoxybromiden, denen evtl. auch Pentabromid oder Tribromid beigemengt war, destillierten in die Vorlage, während die Hauptmenge des Molybdäns im Schiffchen sich allmählich in das tiefgelbe kristallinische Dibromid verwandelte. Nach 5—6 Stunden Erhitzen war das gesamte Molybdän in das Dibromid übergeführt. Alsdann ließ man es unter Durchleiten von reinem Kohlendioxyd erkalten und entfernte das reine Dibromid, das vollständig luftbeständig und scheinbar wenig reaktionsfähig war, aus dem Ofen.

Die Analyse dieser charakteristischen Verbindung, die schon H. Helwig untersucht hatte, erübrigte sich, da sie, wie die genaue mikroskopische Untersuchung zeigte, vollständig rein war, und es wurde nur noch ihre Reaktionsfähigkeit für die folgenden Versuche untersucht.

Schon K. Lindner und H. Helwig geben an, daß Dibromid im Gegensatz zu den älteren Angaben in absolutem Alkohol in geringem Maße, in alkoholischer Halogenwasserstoffsäure aber recht beträchtlich löslich ist.

Auch in reinem Alkohol löst sich die Verbindung, wenn auch in etwas geringerer Menge. K. Lindner und H. Helwig haben aus dieser alkoholischen Lösung durch Zusatz von Ammoniak bezw. Pyridin die beiden Salze:

„$Mo_3Br_6(NH_3)_2 \cdot 2\,C_2H_5OH$“
und „$Mo_3Br_6C_5H_5N \cdot C_2H_5OH$“

in kristallisierter Form erhalten. Aus der Lösung in alkoholischer Bromwasserstoffsäure erhielten sie durch Zusatz von Pyridinium-

bromid ein etwas kompliziert zusammengesetztes Salz, der Zusammensetzung:

$$„(C_5H_5N)_5H_5Mo_6Br_{17} \cdot 2\,C_2H_5OH“.$$

Es gelang hier nun unzweifelhaft, die freie Bromosäure des dreiwertigen Molybdäns darzustellen. Wurde nämlich überschüssiges Bromid mit gesättigter alkoholischer Bromwasserstoffsäure lange Zeit, zum mindesten 6 Stunden lang, am Rückflußkühler gekocht, so entstand eine tiefgelb-rote Lösung, die vom Rückstand abfiltriert und unter dauerndem Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf ein kleines Volumen eingeengt wurde. Blieb diese fast syrupöse Lösung einige Tage bei 0° in geschlossenem Gefäß stehen, so schieden sich erst lange tiefgelbe Kristallnadeln ab, und dann folgten große Mengen kleinerer ebenfalls tiefgelber Kristalle. Beide Kristallisationen wurden gesondert schnell auf Ton abgepreßt und dann analysiert.

Die Analyse dieser Substanz machte zuerst einige Schwierigkeiten, und nach verschiedenen Versuchen ,die hier nicht aufgeführt sein sollen, ergab sich als das Beste, sie durch vorsichtiges Schmelzen mit Soda aufzuschließen und in Teilen der wässerigen Lösung der Schmelze Brom und Molybdän getrennt zu bestimmen. Die Analysen der beiden Aufschlüsse ergaben, daß trotzdem die Werte geringfügig voneinander abwichen, dieselbe Verbindung in ihnen vorlag. Das ist dadurch leicht zu erklären, daß die Substanz, da sie leicht verwitterte, nicht so stark getrocknet werden konnte und ihr daher in nicht geringen Mengen HBr anhaftete.

Die Analysen führten zu folgenden Werten:

	1. Krist.	2. Krist.	Mittel
Mo:	26,76, 27,79%	28,28, 29,22%	28,00%
Br:	56,42, 56,64%	57,45, 56,34%	56,55%
Rest:			15,45%

Die Substanz enthielt, wie ohne weiteres qualitativ nachzuweisen war, Aethylalkohol, und man darf daher annehmen, daß der Rest als solcher zu betrachten ist. Aus den erhaltenen Mittelwerten ergibt sich dann die Formel:

$$„HMo_3Br_7 \cdot 3{,}5\,C_2H_5OH“.$$

	Berechnet	Gefunden (Mittel)
Mo:	28,54%	28,00%
Br:	55,49%	56,55%
C_2H_5OH:	15,97%	15,45%

Es liegt also hier unzweifelhaft die bisher unbekannte Bromsäure von Mo_3Br_6 vor, die in ihrer mol. Zusammensetzung mit der Chlorosäure HMo_3Cl_7 plus aqua übereinstimmt.

Die Isolierung dieser Säure ist nicht unwichtig angesichts der Zweifel, die O. Ruff und F. Thomas [11]) in einer Arbeit über Tantaltrichlorid über die Zweiwertigkeit des Molybdäns in den Verbindungen der Zusammensetzung HMo_3R_7 aussprachen.

b) Molybdäntribromid.

Wesentlich größere Schwierigkeiten als die Reindarstellung von Mo_3Br_6 macht die Darstellung von Molybdäntribromid. Lindner und Helwig haben in der oben angeführten Arbeit nachgewiesen, daß beim Erhitzen von metallischem Molybdän im Phosgenstrom das Optimum der Trichloridbildung ungefähr bei 500° liegt, und auch A. Rosenheim und H. Braun [12]) geben ohne genauere Temperaturgrenzen an, daß im Brom-Kohlensäurestrom die Bildung des Tribromids bei niedrigerer Temperatur als die des Dibromids liegt. Diese Angaben wurden bestätigt, und es wurde gefunden, daß in derselben Apparatur wie sie zur Darstellung des Dibromids angewandt war, zwischen 400 und 500° im wesentlichen Tribromid entstand. Dieses sublimiert in schwarzroten Nadeln mit grünem Oberflächenglanz und läßt sich infolge seiner vollständigen Unlöslichkeit im Wasser von beigemengten höheren Bromiden wie $MoBr_5$ und Oxybromiden vollständig trennen. Die Schwierigkeit besteht darin, daß bei zu starkem Erhitzen natürlich Mo_3Br_6 entsteht, von dem es nicht zu trennen ist, und daß andererseits bei nicht genügendem Erwärmen nur die Oberfläche des im Schiffchen vorhandenen Molybdäns in Tribromid verwandelt wird und dieses wiederum von dem überschüssigen Metall nicht getrennt werden kann. Die Temperaturgebiete der Bildung der einzelnen Wertigtigkeitsstufen der Bromide müssen noch genau festgestellt werden.

11) Zeitschrift f. anorg. Chemie 148, 19 (1925).
12) Zeitschrift f. anorg. Chemie 46, 311 (1905).

Ganz rein ist, wie gesagt, nur das sublimierte ausgewaschene Produkt.

Die Analyse eines solchen Präparates führte zu folgenden Werten:

„$MoBr_3$“

	Berechnet	Gefunden
Mo:	28,57%	28,14%
Br:	71,43%	69,71%

c) Einwirkung der Molybdänbromide auf Grignards Reagens.

Als Vorbild für die folgenden Versuche dienten die schon wiederholt erwähnten Arbeiten von Hein. Derselbe hatte gefunden, daß durch Einwirkung von unlöslichem $CrCl_3$ auf Grignards Reagens unter Auftreten einer sehr starken Reaktion sich ein in Aether unlösliches schmieriges Produkt bildet, das durch Zersetzen der Reaktionsmasse mit Mineralsäuren von den Magnesiumsalzen zu trennen ist, und dann durch Extrahieren mit Chloroform in Lösung gebracht, aus derselben durch Verdampfen abgeschieden werden kann und als eine amorphe orangegelbe Masse zurückbleibt. Bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid entstand hier das sogenannte Rohbromid des Pentaphenylchrombromids $(C_6H_5)_5CrBr$, das über sein Quecksilberdoppelsalz gereinigt in zahlreiche andere Verbindungen übergeführt werden konnte.

Die Einwirkung der verschiedenen Molybdänbromide zeigte, daß auch hier unter Umständen starke Reaktionen eintreten, also mit großer Wahrscheinlichkeit Molybdänalkylverbindungen entstehen; die entstandenen Produkte waren aber noch wesentlich schwerer zu isolieren und rein darzustellen, sodaß es uns bisher noch nicht gelang, endgiltige Resultate zu erzielen.

d) Einwirkung von Mo_3Br_6 auf Phenylmagnesiumbromid.

Aus 5 g metallischem Magnesium, 30 g Brombenzol und 50 ccm wasserfreiem Aether wurde Grignards Reagens bereitet und die ätherische Lösung nach Beendigung der Reaktion von dem überschüssigen Magnesium abgegossen. Wurde zu dieser Lösung all-

mählich eine Suspension von 8 g Mo_3Br_6 in Aether unter äußerer Eiskühlung zugesetzt, so trat zunächst eine sichtbare Reaktion nicht ein. Dieselbe setzte jedoch ein, sowie die Suspension am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erhitzt wurde, und es schied sich nach längerem Erwärmen eine braunrote schmierige Masse ab, die stets noch Mo_3Br_6 enthielt und, wie weiter unten geschildert, aufgearbeitet wurde, ohne aber zur Isolierung einer reinen Substanz zu führen, da die Produkte, die schwer löslich waren, einerseits von dem überschüssigen Dibromid, andererseits von größeren Mengen von Diphenyl nicht ganz getrennt werden konnten.

e) Einwirkung von $MoBr_3$ auf Phenylmagnesiumbromid.

Diese Reaktion, die unter denselben Versuchsbedingungen und mit denselben Gewichtsmengen ausgeführt wurde wie die eben beschriebene, verlief schon bei Eiskühlung außerordentlich stürmisch. Wurde eine ätherische Suspension von reinem $MoBr_3$ zu dem Grignards Reagens zugesetzt, so trat sofort eine tief schwarzbraune Färbung des Reaktionsgemisches unter starker Wärmetönung auf. Zur Vollendung der Reaktion wurde das Gemisch noch einige Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und dann noch 24 Stunden bei 0° im verschlossenen Kolben stehen gelassen. Unter einer wasserklaren, nur noch eine geringe Suspension brauner Teilchen enthaltenden ätherischen Schicht hatte sich eine braunschwarze Masse abgeschieden. Die ätherische Schicht, die im wesentlichen nur Grignards Reagens enthielt, wurde abgegossen, die braunschwarze Schicht mit reinem Aether nachgewaschen und dann zur Entfernung des noch in großer Menge enthaltenen Magnesiums einmal mit H_2SO_4, ein anderes Mal mit HCl behandelt. Nunmehr wurde versucht, die schmierige Masse, analog dem Versuche von Hein, mit Chloroform zu extrahieren, um sie so von immer noch anwesenden Beimengungen zu befreien. Leider war die Substanz aber in Chloroform und zahlreichen anderen angewandten organischen Lösungsmitteln ganz unlöslich und nur in Alkoholen, wie in Aethylalkohol und auch in Amylalkohol, wenigstens teilweise löslich. In diesen Lösungsmitteln reicherten sich aber auch die Magnesiumsalze und das in großen Mengen entstandene Diphenyl an, sodaß es bisher nicht gelungen ist, die mit größter Wahrscheinlichkeit entstandenen Phenylmolyb-

dänverbindungen in einigermaßen analysierfähigem Zustande zu gewinnen.

Einen wesentlichen Schritt weiter kam man beim Ersatz des des Phenylmagnesiumbromids durch Aethylmagnesiumbromid.

Es wurde Grignards Reagens aus 5 g metallischem Magnesium, 30 g Bromäthyl und 50 ccm wasserfreiem Aether dargestellt, nach Beendigung der Reaktion, die ätherische Schicht durch Zusatz von weiteren 50 ccm Aether verdünnt und schnell unter Wasserausschluß von dem verbleibenden Rückstand abgegossen. Bei allmählichem Zusatz von 8 g $MoBr_3$ zu dieser Lösung trat schon in der Kälte eine sehr heftige Reaktion ein, die unter späterem Erwärmen auf dem Wasserbade so lange fortgesetzt wurde, bis das gesamte Tribromid sich umgesetzt hatte. Blieb dieses Reaktionsgemisch im geschlossenen Kolben 24 Stunden lang bei 0^0 stehen, so hatte sich eine schmierige schwarze Masse zu Boden gesetzt, und die klare ätherische Schicht, die abgegossen wurde, enthielt neben beträchtlichen Mengen Magnesium nur sehr geringe Mengen Molybdän.

Der Rückstand, der mit Aether nachgewaschen wurde, enthielt noch erhebliche Mengen Magnesium. Deshalb wurde mit wässeriger konzentrierter HCl ausgekocht, wobei große Mengen Magnesium und etwas Molybdän in der dunkelgefärbten Lösung nachweisbar waren.

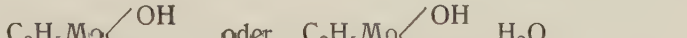
Der feste Rückstand (I), der nun nicht mehr schmierig war, wurde auf Ton getrocknet und dann mit etwas absolutem Alkohol angerieben, um geringe Mengen noch darin enthaltenen Magnesiumchlorids in Lösung zu bringen. Der schwarze Rückstand selbst war in Aethylalkohol nur sehr wenig löslich. Nach Abgießen des Aethylalkohols wurde er nochmals auf Ton getrocknet und dann zu einem Teil (I a) direkt analysiert, zum anderen Teil in alkoholischer Salzsäure gelöst, nochmals zur Trockenen verdampft und ebenfalls analysiert (I b).

Das wässerige salzsaure Filtrat (II), das oben erhalten war, wurde nach vergeblicher Anwendung verschiedener Lösungsmittel wie Chloroform, Aether, Aethylacetat usw. mit Amylalkohol ausgeschüttelt, durch den die schwarzbraune Substanz sich zum Teil der Lösung entziehen ließ. Die amylalkoholische Schicht wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und hinterließ nach Ver-

dampfen des Amylalkohols ebenfalls einen schwarzbraunen Rückstand.

Die sämtlichen drei Produkte, die erhalten wurden, enthielten beträchtliche Mengen organischer Substanz, Brom und Molybdän. Die organische Substanz konnte nicht als Alkohol enthalten sein, da sie nicht nur beim Trocknen an der Luft, sondern auch bei höherer Temperatur unverändert darin blieb. In alkoholischen Säuren war die Substanz löslich, andere rein organische Lösungsmittel, die sie vollständig lösten, wurden bisher nicht gefunden. Immerhin zeigten die Analysen, die bei den verschiedenen Präparaten nicht unwesentlich von einander abwichen, daß sie in unreinem Zustande offenbar dieselbe Verbindung enthielten, die nach den folgenden Ergebnissen mit sehr großer Wahrscheinlichkeit als eine Molybdänalkylverbindung anzusprechen ist. Beim trockenen Erhitzen zersetzt sich die Substanz unter Entwicklung von Brom und entwickelte einen aromatischen Geruch, der auch beim längeren Kochen mit konzentrierten Alkalien auftritt.

Die erhaltenen Werte lassen mit großer Wahrscheinlichkeit darauf schließen, daß ein Alkylmolybdänbromid vorliegt, für das etwa die folgenden Formeln in Betracht zu ziehen wären:



	Berechnet		Gefunden		
für	$C_2H_5Mo\langle^{OH}_{Br}$	$C_2H_5Mo\langle^{OH}_{Br}.H_2O$	Ia	Ib	II
Mo:	43,44%	39,83%	42,05,	39,05,	33,57%
Br:	34,20%	33,19%	33,45,	31,42,	23,10%
C:	10,86%	9,95%	11,02,	11,17,	10,80%
H:	2,71%	3,73%	5,26,	2,72%	

Die Abweichung der Resultate untereinander berechtigen selbstverständlich nicht zur Aufstellung einer endgiltigen Formel, die schon durch die nicht verbürgte Reinheit der Einzeldarstellungen naturgemäß verhindert wird.

Sicher ist es aber, daß nach dem ganzen Reaktionsverlauf eine Molybdänalkylverbindung vorliegt, deren Zusammensetzung von den angegebenen Formeln jedenfalls nicht sehr abweicht.

Uns ist bisher eine weitere Reinigung der Verbindung leider nicht geglückt.

II. Versuche über die Bildung innerkomplexer Verbindungen des sechswertigen Molybdäns.

Wie schon in der Einleitung erwähnt, sind sowohl das Molybdäntrioxyd wie die molybdänsauren Salze außerordentlich geneigt, mit organischen Säuren, Phenolen und Polyphenolen komplexe Anionen zu bilden, die teilweise den Heteropolymolybdänaten in ihren Eigenschaften sehr nahe stehen, sich von ihnen aber durch die Einfachheit ihrer Zusammensetzung wesentlich unterscheiden. Die neueren Untersuchungen, besonders über die Einwirkung von Polyphenolen wie Brenzcatechin und von Oxysäuren wie Salicylsäure auf zahlreiche Metalle haben in den letzten Jahren gezeigt, daß hier Verbindungen entstehen, die zu der Sonderklasse der innerkomplexen Salze gehören, und es war daher anzunehmen, daß auch diese Molybdänate hierher gehören.

Der Nachweis, daß Molybdäntrioxyd und in schwächerem Maße auch Wolframtrioxyd mit organischen Oxysäuren und Polyphenolen reagieren, ist qualitativ schon vor vielen Jahrzehnten geführt worden und geht zurück (wenn man die grundlegenden Arbeiten von Biot aus dem Jahre 183 über die Aenderung des Drehungsvermögens von Weinsäure durch Zusatz von Borsäure und Boraten außer Acht läßt) auf die Untersuchungen von Gernez über die Veränderung des Drehungsvermögens optisch aktiver Stoffe durch Molybdänsäure und Wolframsäure, auf die Untersuchung von Magnanini über die Aenderung des elektrischen Leitvermögens der wässerigen Lösungen von Weinsäure und anderen Oxysäuren durch Zusatz von Borsäure. Auch A. Rosenheim hat schon im Jahre 1893 [13]) gezeigt, daß die Löslichkeit von Wolframtrioxyd und Molybdäntrioxyd durch Orthodikarbonsäuren, Orthooxysäuren und Orthodiphenole sehr gesteigert wird. Im Anschluß an diese Untersuchungen

13) Zeitschrift f. anorg. Chemie 4, 352.

wurden Wolframsäure- und Molybdänsäure-Oxalate dargestellt, deren Struktur trotz ihrer einfachen Zusammensetzung noch immer nicht ganz aufgeklärt ist, worauf weiter unten eingegangen wird, die aber auch jetzt unzweifelhaft zu den innerkomplexen Verbindungen zu zählen sind.

Zur Auffassung dieser komplexen Molybdänate als innerkomplexe Verbindungen sollen die folgenden kritischen Untersuchungen, einer Reihe in den letzten Jahren beobachteten Reaktionen, Aufklärung geben.

1. Molybdänsäureformiate.

A. Miolati [14]) beschreibt die Einwirkung von Ameisensäure auf molybdänsaures Ammonium und molybdänsaures Kalium — er sagt: „Säuert man eine kalt gesättigte Lösung von gewöhnlichem Ammoniummolybdat mit Ameisensäure an und erwärmt ganz kurz, so scheiden sich beim Erkalten feine, körnige, weiße Kristalle ab.“ Weiter sagt er: „Man kann sie nicht aus warmem Wasser umkristallisieren, da man sonst nur Ammoniummolybdänat erhält.“

„Die so erhaltenen Kristalle stellen das Ammoniumsalz einer Molybdänameisensäure dar. In ganz analoger Weise entsteht aus Kaliummolybdänat und Ameisensäure das Kaliumsalz. Auch dieses Kaliumsalz läßt sich nicht aus heißem Wasser umkristallisieren, es zersetzt sich unter Molybdänsäureabscheidung.“

Er schreibt diesen Salzen die Formel zu:

$$(NH)_4)_2O\ 4\ MoO_3HCOOH\ .\ 2\ H_2O$$
$$K_2O\ 4\ MoO_3HCOOH\ .\ H_2O$$

und erteilt ihnen die Struktur:

$$HC\begin{cases}(Mo_2O_7R)_2\\ \\ OH\end{cases} + x\,H_2O.$$

Allerdings begründet er diese Formeln durch Analysen, bei denen er für das Ammoniumsalz nur eine Ameisensäurebestimmung und keine Ammoniakbestimmung, beim Kaliumsalz überhaupt nur eine Glührückstandsbestimmung ausgeführt hat.

14) Zeitschrift f. Physik. Chemie 70, 330 (1909).

Sollte sich die Existenz dieser Verbindungen bestätigen, so wären sie sehr bemerkenswert, da die Ameisensäure gewissermaßen als Oxysäure fungierte und sie bei den übrigen innerkomplexen organischen Salzen bisher eine Analogie nicht haben, da die komplexen Formiate dreiwertiger Metalle wie des Eisens und Chroms, die Weinland dargestellt hat, mit ihnen nicht vergleichbar sind. In diesen reagiert nämlich die Ameisensäure als einbasische Säure analog der Essigsäure.

Auffällig war noch ferner, daß, falls wirklich Komplexe vorlagen, die Verbindungen sich so leicht in Wasser unter Abscheidung von Paramolybdaten zersetzten.

Zur Nachprüfung der Angaben von Miolati wurde zunächst das Ammoniumsalz nach seinen Angaben dargestellt und durch Einwirkung von Ameisensäure auf eine Lösung des reinen Ammoniumparamolybdänates $5\,(NH_4)_2O\,12\,MoO_3\,.\,7\,H_2O$ die schon von ihm beschriebenen weißen Kristalle erhalten. Dieselben waren jedoch so zersetzlich, daß nach 24 Stunden Liegen die in ihnen enthaltene Ameisensäure schon vollständig verschwunden war. Deshalb wurden stets neue Präparate für die Analyse dargestellt.

Bei der Analyse wurde die Ameisensäure durch Erhitzen der Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure im Kohlensäurestrome und Auffangen des entwickelten CO über Kalilauge bestimmt. Molybdänsäure wurde aus der Glühbestimmung errechnet und Ammoniak in gewöhnlicher Weise durch Destillation mit Kalilauge ermittelt.

Da, wie oben erwähnt, die Ameisensäure schon bei kurzem Liegen an der Luft verschwand, wurden zur Analyse stets frische Präparate dargestellt, schnell lufttrocken gemacht und analysiert. Dieselben ergaben, wie die folgenden Analysen zeigen, durchaus von einander abweichende Resultate, bei denen nicht nur der Ameisensäuregehalt, sondern auch die übrigen Werte stark schwankten. Es wurden drei Präparate analysiert, deren Analysen zu folgenden Ergebnissen führten:

MoO_3:	81,42%	80,54%	75,11%
NH_3:	6,45%	6,80%	6,84%
HCOOH:	6,03%	5,66%	4,24%

Aus diesen Ergebnissen ist zu folgern, daß die Ameisensäure offenbar dem Salze mechanisch anhaftet und daß aus der mit Ameisensäure angesäuerten Lösung im wesentlichen unverändertes Ammoniumparamolybdat $5\,(NH_4)_2O\ 12\,MoO_3\ 7\,H_2O$ eventuell gemengt mit Ammoniumdimolybdat $(NH_4)_2Mo_2O_7\ 4\,H_2O$ auskristallisiert. Für beide Verbindungen sind folgende Werte berechnet:

	$5\,(NH_4)_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,7\,H_2O$	$(NH_4)_2Mo_2O_7\,.\,4\,H_2O$
NH_3:	8,04%	8,25%
MoO_3:	81,74%	69,90%

Dieselben stimmen in Bezug auf den Gehalt auf MoO_3 mit dem hier erhaltenen Werte teilweise überein, nicht so gut allerdings in Bezug auf den Gehalt an NH_3. Für die sehr unwahrscheinliche Formel von Miolati berechnen sich folgende Werte, die mit den von Miolati erhaltenen verglichen seien:

	$(NH_4)_2O\,.\,4\,MoO_3\,.\,H_2CO_2\,.\,2\,H_2O$	Resulate von Miolati
NH_3:	4,79%	
MoO_3:	81,12%	80,67, 81,11, 80,83, 81,01%
H_2CO_2:	6,49%	6,30%

Die Werte für MoO_3, die Miolati gefunden hat, stimmen genau auf den MoO_3-Gehalt des angewandten Paramolybdats im Einklang mit einigen der hier erhaltenen Werte. Die eine Ameisensäure-Bestimmung Miolatis kann angesichts des schwankenden Gehaltes unserer Präparate nicht als beweisend angesehen werden, und wir müssen daraus folgern, daß die Existenz des Ammoniumsalzes nicht bewiesen ist und dasselbe aus der Literatur zu streichen ist. Genau dieselbe Folgerung ergab sich bei den Untersuchungen des entsprechenden Kaliumsalzes. Hier wurde von normalem Kaliummolybdat K_2MoO_4 ausgegangen, aus dessen Lösung sich bei Zusatz von Ameisensäure prismatische Kristalle ausscheiden, die nur sehr geringe Mengen von Ameisensäure enthalten. Auch sie verloren ihren Gehalt an Ameisensäure sehr leicht, und die Analyse eines frisch dargestellten Präparates ergab einen Gehalt von nur 3,47% Ameisensäure. 0,4944 g Substanz ergaben 7,2 ccm CO bei 19° und 756 mm Druck. Die Bestimmung des Glührückstandes ergab 88,84%. Die Bestimmung der MoO_3 ergab 68,44%. Es folgt

hieraus, daß die Substanz mit großer Wahrscheinlichkeit Kaliumparamolybdat $5\,K_2O\,.\,12\,MoO_3\,8\,H_2O$ ist, das geringe Mengen Ameisensäure oder Kaliumformiat beigemengt enthält.

	Berechnet für $5\,K_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,8\,H_2O$	Gefunden	Gefunden (Miolati)
K_2O:	20,14%	20,40%	
MoO_3:	73,72%	68,44%	
Rückstand:	93,86%	88,84%	91,50%

Die eine Glührückstand-Bestimmung, die Miolati angibt, stimmt mit diesem Gefundenen gut überein.

Danach kann man unbedingt auf die Nichtexistenz der Molybdänsäureformiate schließen.

2. Molybdänsäuresalicylate.

Durch die zahlreichen Untersuchungen der letzten Jahre ist es erwiesen, daß die Salicylsäure und ihre Derivate zur Bildung innerkomplexer Verbindungen mit Metallen besonders neigt, und es ist auch früher schon beobachtet worden, daß bei Zusatz der Säure zu Molybdaten eine Färbung auftritt, die allerdings auf eine Reduktion des sechswertigen Molybdäns zurückgeführt werden könnte. R. F. Weinland und K. Zimmermann[15]) haben nun gefunden, daß hier tatsächlich innerkomplexe Salicylatomolybdate entstehen, deren Gehalt an Salicylsäure allerdings verhältnismäßig gering ist, sodaß man annehmen kann, daß nur ein Teil der Sauerstoffatome der Anionen $(MoO_4)''$ oder $(Mo_2O_7)''$ durch Salicylsäurerest ersetzt ist

Diese Autoren haben drei verschiedene Reihen von Salzen beschrieben, nämlich:

1. Die Disalicylatomonomolybdate, in denen also auf 1 Molybdatrest 2 Salicylatreste enthalten sind.
2. Monosalicylatomolybdate, in denen auf ein Molybdatrest ein Salicylatradikal enthalten ist, und
3. Monosalicylatodimolybdate, in denen ein Salicylrest auf ein Dimolybdatradikal enthalten ist.

15) Zeitschrift f. anorg. Chemie 108, 248 (1919).

Die von ihnen beschriebenen Verbindungen sind aber teilweise noch schlecht charakterisiert und nicht reproduzierbar, sodaß zunächst eine Nachprüfung ihrer Angaben notwendig erschien.

Die Vorversuche zeigten, daß, wenn nach den Angaben von Weinland und Zimmermann gearbeitet wurde, und berechnete Mengen von Basen, Salicylsäure und Molybdänsäure in wässeriger Lösung in Reaktion gebracht wurden, tatsächlich den Angaben dieser Autoren entsprechende Gemische einer Reihe von Verbindungen entstanden, unter denen sich auch innerkomplexe Salicylate befanden, die in manchen Fällen von den anderen Stoffen getrennt werden konnten. Es war denselben aber meistens, besonders wenn organische Basen wie Pyridin und Chinolin angewandt wurden, größere Mengen von einfachen Salicylsalzen beigemengt, die erst durch Behandlung mit Alkohol allmählich entfernt werden mußten. Um den Reaktionsverlauf daher erst einmal systematisch zu studieren, wurden siedende wässerige Lösungen von Alkalisalicylaten mit Molybdäntrioxyd abgesättigt und die enthaltenen Stoffe untersucht.

a) Einwirkung von MoO_3 auf Natriumsalicylat.

Eine siedende wässerige Lösung von Natriumsalicylat wurde unter Einleiten von Dampf mit MoO_3 abgesättigt und dann von dem überschüssigen ungelösten MoO_3 abfiltriert. Aus der hellgelb gefärbten Lösung kristallisierten beim Eindampfen zunächst farblose gut ausgebildete mikroskopische Kristalle aus, die sich mit schwachgelber Farbe in heißem Wasser lösten und an der Luft ohne Farbänderung unverändert blieben. Die Analyse der Substanz zeigte, daß dieselbe nur geringe und wechselnde Mengen Salicylsäure enthielt und im wesentlichen aus dem schon bekannten Natriumtetramolybdat bestand, das die Molekularformel

$$Na_2O \cdot 4\,MoO_3 \cdot 8\,H_2O$$

besitzt und das nach A. Rosenheim und J. Felix [16]) aufzufassen ist als ein Molybdänsäureaquat der Formel

$$Na_6H_4(H_2(Mo_2O_7)_6) \cdot 21\,H_2O.$$

16) Zeitschrift f. anorg. Chemie 79, 298 (1913)

Es wurden zwei verschiedene Darstellungen der Verbindungen von verschiedener Reinheit untersucht, deren Analyse zu folgenden Ergebnissen führte:

I. 0,2600 g Subst. gab	0,2086 g	Rückstand	= 80,23%
	0,1968 „	MoO_3	= 75,69%
	0,0456 „	Na_2SO_4 Na	= 5,68%
II. 0,3866 g Subst. gab	0,3097 g	Rückstand	= 80,11%
	0,2840 „	MoO_3	= 73,46%
	0,0714 „	Na_2SO_4 Na	= 5,98%

Präparat II enthielt etwas Salicylsäure beigemengt.

Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Formel:

$$Na_2O \,.\, 4\,MoO_3 \,.\, 8\,H_2O$$

oder

$$Na_6H_4(H_2(Mo_2O_7)_6) \,.\, 21\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Na_2O:	7,93%	7,83, 8,06%
MoO_3:	73,65%	75,69, 73,46%
H_2O:	18,42%	
Glührückstand:	81,58%	80,23, 80,11%

Aus dem Filtrate dieser Verbindungen scheiden sich tiefrote Nadeln, die zu Kugeln vereinigt waren, neben freier Salicylsäure ab, doch wurden so geringe Mengen derselben erhalten, daß eine quantitative Analyse nicht ausgeführt wurde. Das rote Salz, das nach den folgenden Ergebnissen ohne allen Zweifel als ein Disalicylatodimolybdat zu betrachten ist, löst sich mit gelber Farbe im Wasser, läßt sich aber aus demselben nicht unzersetzt umkristallisieren, da es dabei hydrolytisch gespalten wird. Die Formel der Verbindung ergibt sich aber mit großer Wahrscheinlichkeit aus den beim Kalium- und Ammoniumsalze erhaltenen Ergebnissen als ein Disalicylatodimolybdat:

$$Na_2Mo_2O_5(C_6H_4\begin{cases} O \\ \\ CO_2 \end{cases})_2 + xH_2O.$$

b) Einwirkung von MoO_3 auf Kaliumsalicylat.

Bei der Absättigung einer siedenden wässerigen Lösung von Kaliumsalicylat mit Molybdäntrioxyd wurde ebenso wie beim Natriumsalz eine gelbe bis gelbrote Lösung erhalten, aus der beim Eindampfen zunächst ein kristallinischer weißer Niederschlag sich abschied. Dieselbe Lösung entstand, wenn in der wässerigen Lösung von 1 Mol. Kaliumsalicylat 1 Mol. Molybdäntrioxyd aufgelöst wurde, und auch hier wurde ein weißer kristallinischer Niederschlag erhalten.

Dieser weiße kristallinische Niederschlag löste sich in Wasser mit gelber Farbe, ließ sich aber nicht unzersetzt umkristallisieren, da die in ihm enthaltene Salicylsäure dabei abgespalten wurde. Er wurde deshalb direkt lufttrocken analysiert, und es ergab sich dabei, daß er zum Unterschiede von dem entsprechenden Natriumsalz wesentliche Mengen Salicylsäure enthielt.

Seine Analyse führte zu folgenden Ergebnissen:

$$K_2Mo_2O_6(C_6H_4\begin{matrix}O\\ \diagup\\ \diagdown\\ CO_2\end{matrix}) + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
K:	14,49%	14,36, 14,08%
MoO_3:	53,53%	53,73, 53,81%
C:	15,61%	14,10, 13,95%
H:	1,48%	2,29, 2,14%

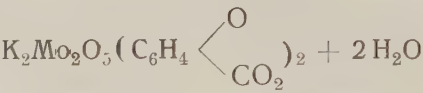
Es läge hier also ein Salicylatodimolybdat vor, wie sie auch Weinland und Zimmermann in zwei anormalen Pyridinsalzen der Säure $((Mo_2O_7)C_7H_4O_2)H_2$ erhalten haben wollen; doch erscheint es uns zweifelhaft, besonders nach den Ergebnissen beim Natriumsalze, ob diese Verbindung als charakterisiertes chemisches Individuum und nicht etwa als ein Gemisch von Kaliumtetramolybdat mit Kaliumsalicylat zu betrachten ist. Durch Umkristallisieren war es, wie gesagt, nicht zu reinigen.

Aus dem tief rotgelb gefärbten Filtrate dieses Ausschusses schieden sich tief braunrote zu Kugeln vereinigte Kristallnadeln ab, die (im wesentlichen homogen) geringe Mengen Salicylsäure ent-

hielten. Dieselben wurden abgesaugt und durch Waschen mit Alkohol von der Salicylsäure befreit.

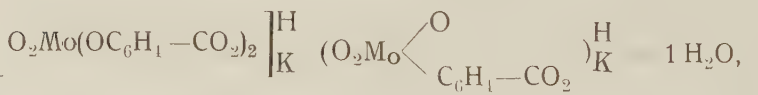
Offenbar dieselbe Verbindung wurde in Form von braunroten Flocken erhalten, wenn nach Vorschrift von Weinland und Zimmermann 1,4 g Molybdäntrioxyd, 4,2 g Salicylsäure und 1,8 g Kaliumhydroxyd (Mol.-Verhältnis 1 : 3 : 3) auf dem Wasserbade erhitzt wurden.

Die Ergebnisse unserer Analyse wichen aber nicht unwesentlich von denjenigen von Weinland und Zimmermann ab.



	Berechnet	Gefunden
K:	11,85%	11,96, 12,11%
MoO_3:	43,78%	41,02, 40,20%
C:	25,53%	31,25, 31,41%
H:	1,82%	2,28, 2,25%

Es liegt hiernach mit großer Wahrscheinlichkeit ein Disalicylatodimolybdat vor, dem noch geringe Mengen Salicylsäure beigemengt waren. Weinland und Zimmermann berechnen aus ihren Werten die komplizierte Formel:



für die sich folgende Werte berechneten:

K:	10,05%
MoO_3:	37,01%
C:	32,38%

c) Einwirkung von MoO_3 auf Ammoniumsalicylat.

Die Einwirkung von Molybdäntrioxyd auf eine siedende Lösung von Ammoniumsalicylat verlief ganz ebenso wie auf die der Alkalisalze mit dem Unterschiede, daß hier sich nicht zuerst weiße Kristalle, sondern gleich die Aggregate tief braunroter Nadeln abschieden. Dieselben waren nur durch verschiedene Mengen von Salicylsäure verunreinigt. Genau dieselben Resultate wurden erhal-

ten, wenn 1 Mol. Ammoniumparamolybdat $5(NH_4)_2O \cdot 12\,MoO_3 \cdot 7\,H_2O$ zusammen mit 14 Mol. NH_3 und 24 Mol. Salicylsäure, also Mengenverhältnisse, die den Mol.-Verhältnissen (MoO_3 : Salicylsäure : NH_3 = 1 : 2 : 2) entsprechen, zu einer gelbbraunen Lösung gelöst wurden. Die abgesaugten Salze wurden zur Entfernung der freien Salicylsäure mit Aethylalkohol ausgewaschen, und es wurden hier nicht weniger als vier verschiedene Präparate aus den verschiedenen Darstellungen untersucht, deren Analysen zu folgenden Ergebnissen führten:

1. $(NH_4)_2Mo_2O_5(C_6H_4\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle)_2 + 4\,H_2O$

2. $(NH_4)_2Mo_2O_5(C_6H_4\langle{}^{O}_{CO_2}\rangle)_2 + 2\,H_2O$

	Berechnet		Gefunden		
	1.	2.	I.	II.	III.
NH_3:	5,21	5,52%	4,00, 4,05	4,84, 5,06	5,78, 5,73%
MoO_3:	44,17	46,75%	42,97	39,79, 39,90	44,04, 43,76%
C:	25,76	27,27%	28,71, 27,06	36,92	29,17, 29,21%
H:	2,76	2,27%	..2,64		3,8, 3,42%

Die Analysenwerte stimmen nur annähernd, da die Substanz offenbar noch verschiedene Mengen von Salicylsäure enthielt. Die bei Präparat II. erhaltenen Werte stimmen mit den von Weinland und Zimmermann ziemlich gut überein, die hier auch eine dem Kaliumsalz entsprechende komplizierte Formel:

$$(O_2Mo(OC_6H_4{-}CO_2)_2)^{H}_{NH_4}\ (O_2Mo\langle{}^{C_6H_4{-}CO_2}_{O}\rangle)^{H}_{NH_4} + 1\,H_2O$$

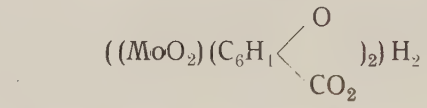
annehmen. Dafür berechnen sie:

NH_3:	4,63%
MoO_3:	39,13%
C:	34,24%

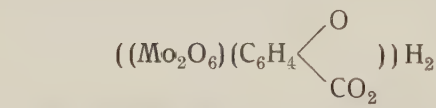
Wir stehen nicht an, die Verbindung als ein Disalicylatodimolybdat zu bezeichnen.

d) Ueber Pyridinsalicylatomolybdate.

Scheinbar wesentlich komplizierter als bei den Alkalisalzen liegen die Verhältnisse bei den Verbindungen von Molybdänsäure und Salicylsäure mit organischen Basen. Aus Lösungen, die Salicylsäure, Pyridin und Molybdänsäure enthielten, haben Weinland und Zimmermann im wesentlichen Salze zweier verschiedener Anionen erhalten, nämlich einmal aus der beim Kochen erhaltenen Lösung durchaus kristallisierte Salze einer Disalicylatomolybdänsäure:



und ferner einen unlöslichen fleischroten Rückstand, Salze einer Monosalicylatodimolybdänsäure:

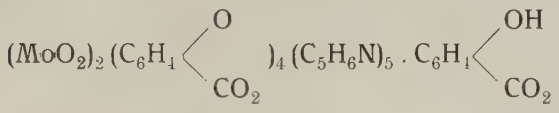


Die Pyridinsalze selbst hatten in Bezug auf den Gehalt an Basen größtenteils anormale Zusammensetzung, indem sie z. B. 9 Mol. C_5H_5N auf 4 Mol. der Säure bei der Disalicylatoverbindung oder 9 Mol. C_5H_5N auf 8 Mol. der Säure bei dem Monosalicylatodimolybdat enthielten. Unseres Erachtens sprechen diese Resultate zusammen mit den früher erhaltenen dafür, daß hier keine reine Substanzen, sondern Gemische vorliegen, und diese Annahme scheint durch die folgenden Ergebnisse bestätigt zu werden.

Wurde nach den Vorschriften von Weinland und Zimmermann 2,9 g Molybdänsäure, 9,6 g Salicylsäure und 11,06 g Pyridin (Mol.-Verhältnis 1 : 7 : 7) in 90 ccm Wasser auf dem Wasserbade erhitzt, so entstand über einem fleischroten Niederschlag, den Angaben von Weinland und Zimmermann entsprechend, eine tiefgelbe Lösung, aus der nach dem Absaugen des fleischroten Niederschlages gelbliche Kristalle, mit farblosem Pyridinsalicylat gemengt auskristallisierten. Das Letztere wurde nach der Angabe von Weinland und Zimmermann durch absoluten Alkohol extrahiert, und der Rückstand wurde mehrfach analysiert. Die Analysen der Produkte ergaben aber mitunter wechselnde Resultate; bald wurde mehr, bald

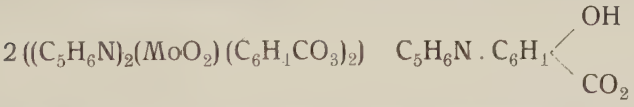
weniger Molybdänsäure in ihnen gefunden, und einmal kam man den Ergebnissen der früheren Autoren sehr nahe, die annähernd der Zusammensetzung eines Pyridinsalzes der Disalicylatomolybdänsäure entsprachen.

Bei zwei solcher Darstellungen wurden folgende Werte erhalten:



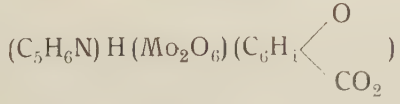
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
MoO_3:	21,64%	21,11, 21,12%	22,77, 22,40%
N:	5,26%		5,13%
C:	54,09%	55,55%	54,24%
H:	3,38%	3,45%	4,18%

Will man in dieser Formel ein Disalicylatomolybdänat annehmen, so läßt sie sich als ein Gemenge von 2 Mol. derselben mit 1 Mol. Pyridiniumsalicylat auffassen als:



und sie wird damit sehr ähnlich den Ergebnissen von Weinland und Zimmermann, die für dieselbe Verbindung eine Formel finden, in der 4 Mol. Disalicylatomolybdänsäure mit 9 Mol. Pyridin verbunden sind.

Der fleischrote Rückstand, der bei der Darstellung der Salze zurückbleibt, entsteht auch wenn man die gelbe Substanz aus Wasser umkristallisiert. Unter dem Mikroskop sieht man, daß er aus im durchscheinenden Lichte farblosen Körnchen besteht. Bei der Analyse ergaben sich Resultate, die mit denen von Weinland und Zimmermann teilweise sehr nahe übereinstimmen. Es wurden folgende Ergebnisse gefunden:



	Berechnet	Gefunden
MoO_3:	57,05%	57,17, 57,21%
N:	2,77%	2,79%
C:	28,53%	30,90%
H:	2,17%	2,33%

Hiernach läge tatsächlich ein saures Pyridinsalz einer zweibasischen Salicylatodimolybdänsäure vor, und Weinland und Zimmermann finden für zwei ähnliche Produkte die Formeln:

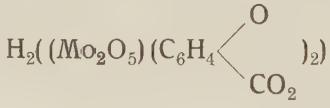
$$C_5H_6N \,.\, H\,(Mo_2O_6(C_7H_4O_3))\,.$$
$$(C_5H_6N)_8H_8(Mo_2O_6(C_7H_4O_3))\,8\,.\,C_5H_5N.,$$

von denen die Erstere mit der hier gefundenen identisch ist.

Vergleicht man diese Ergebnisse aber mit den früheren bei den leicht löslichen Alkalisalzen der braunroten Reihe gefundenen Werten, so wird man es nicht für unwahrscheinlich halten, daß in diesen unlöslichen Pyridiniumverbindungen etwa ein Gemenge eines Disalicylatodimolybdats mit einem Pyridiniummolybdat, eitwa ein Pyridiniumtetramolybdat vorliegt, wofür auch die schwachrote Färbung sprechen würde.

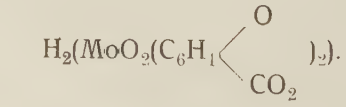
* * *

Uebersieht man die Ergebnisse dieser Versuche, so dürfte es als sicher gelten, daß die braunroten Verbindungen Salze einer Disalicylatodimolybdänsäure



sind.

Wahrscheinlich existieren auch Verbindungen einer Disalicylatodimolybdänsäure, gelb gefärbte Salze der Säure



Die übrigen Verbindungen erscheinen uns noch zweifelhaft. Jedenfalls ist das eine erwiesen, daß in den Anionen

$(MoO_4)''$ bezw. $(Mo_2O_7)''$

Sauerstoffatome durch den Salicylatorest

$$(C_6H_4\begin{matrix}O\\CO_2\end{matrix})$$

innerkomplex ersetzt werden können, eine Annahme, die durch die weiter unten mit dem Brenzcatechinat erhaltenen Verbindungen bestätigt wird.

3. Verbindungen des MoO_3 mit Derivaten der Salicylsäure.

Die Neigung der Salicylsäure, mit Molybdäntrioxyd innerkomplexe Verbindungen zu bilden, erstreckt sich nach den früheren Untersuchungen von Rosenheim und Bertheim [17]) sowie der Dissertation von J. Felix [18]) sogar auf die organischen Derivate der Salicylsäure. Diese Autoren fanden, daß nicht nur Ester der Salicylsäure, wie Salicylsäuremethylester, Aethylester, Benzylester und Phenylester, sondern auch Salicylaldehyd in alkoholischen Lösungen mit dem gelben Molybdänsäuredihydrat $MoO_3 . 2\,H_2O$ unter Bildung beständiger Verbindungen reagieren. Es wurden hier im wesentlichen Verbindungen der Zusammensetzung

$$MoO_3 . C_6H_1\begin{matrix}OH\\ \\CO_2R.\end{matrix} . C_2H_5OH$$

(R = CH_3, C_2H_5, C_6H_5, $C_6H_5CH_2$) erhalten, denen die Konstitution zugeschrieben wurde:

$$O_2Mo\begin{matrix}O\ -C_6H_1—CO_2R.\\ \\OC_2H_5\end{matrix}$$

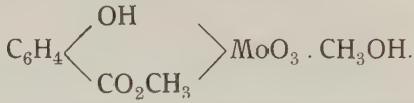
nur bei dem Salicylsäurephenylester wurde ein Diphenylesterderivat der Zusammensetzung

$$O_2Mo\begin{matrix}OC_6H_1—CO_2C_6H_5\\ \\OC_6H_1—CO_2C_6H_5\end{matrix}$$

erhalten.

17) Zeitschrift f. anorg. Chemie 34, 427 (1903)
18) Berlin 1912

Die oben beschriebenen Versuche machen es nun wahrscheinlich, daß in diesen tiefgelben Verbindungen auch innerkomplexe Salze der Molybdänsäure vorliegen, in denen durch Nebenvalenzbindung sowohl des Hydroxyl- wie des Carboxylsauerstoffs die Salicylsäurederivate angelagert sind, und die den Alkohol jeweils nur als Kristallalkohol enthalten, sodaß sich z. B. für die Verbindung mit Salicylsäuremethylester die Formel ergeben würde:



Zur Nachprüfung dieser Annahmen wurden einige Darstellungen, die in den früheren Arbeiten beschrieben sind, wiederholt, und es zeigte sich dabei, daß tatsächlich, den dort gemachten Angaben entsprechend, eine Reaktion zwischen dem Salicylsäureester und Molybdänsäuredihydrat eintrat. Es gelang mir jedoch leider nicht, die dort beschriebenen Verbindungen in ganz reinem Zustande zu erhalten, da im Gegensatz zu den Angaben der früheren Autoren das $MoO_3 . 2\,H_2O$ sehr langsam reagierte und teilweise dabei Reduktion zu grün bis blau gefärbten niedrigen Oxyden des Molybdäns eintrat. Einige der Analysen dieser Produkte stimmten annähernd mit den früheren Angaben überein. Der Mißerfolg meiner Versuche ist unzweifelhaft darauf zurückzuführen, daß ein gealtertes Molybdänsäurehydrat zu den Versuchen verwendet wurde, das schwerer reagierte.

Die oben gemachten Annahmen konnten aber bestätigt werden durch Untersuchung des Produktes der Einwirkung von wasserfreiem Methylalkohol auf $MoO_3 . 2\,H_2O$, die sehr schnell bei kurzem Sieden am Rückflußkühler unter Bildung einer weißen kristallinischen in Wasser leicht löslichen Verbindung verläuft.

Rosenheim und Bertheim betrachteten nun diese Verbindung als den Dimethylester der Molybdänsäure

$$(CH_3O)_2 = MoO_2.$$

Die leichte Esterbildung war hier schwer verständlich, und deswegen wurde die Substanz in großen Mengen rein dargestellt und nach Trocknen an der Luft sorgfältig analysiert. Die Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

0,2054 g Subst. gab	0,1466 g MoO_3		Mo =	47,58%
0,2708 „ „ „	0,1946 „ MoO_3		Mo =	47,9%
0,1621 „ „ „	0,0588 „ CO_2	und	C =	9,9%
	0,0568 „ H_2O		H =	3,92%
0,2866 „ „ „	0,1142 „ CO_2	und	C =	10,87%
	0,1006 „ H_2O		H =	4,02%

Diese führen zu der Formel:

$$MoO_3 . (CH_3OH)_2$$

	Berechnet	Gefunden
Mo:	46,15%	47,58, 47,9%
C:	11,54%	9,9, 10,87%
H:	3,65%	3,92, 4,02%

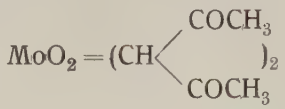
Es liegt hier also offenbar ein Molybdänsäuredimethylalkoholat vor und nicht ein Dimethylester der Molybdänsäure, und für diese Annahme sprechen auch die Analysen von Rosenheim und Bertheim unzweifelhaft mehr als für die Annahme eines Dimethylesters. Damit hat auch die Annahme, daß in den Reaktionsprodukten der Salicylsäureester mit Molybdänsäure Alkoholate vorliegen, sehr an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

4. Molybdänsäureacetylacetonate.

Wie in vielen anderen Fällen reagieren 1—3 Diketone ganz genau ebenso wie Salicylsäurederivate. Erhitzt man eine absolut äthylalkoholische Suspension vom Molybdänsäuredihydrat unter Zusatz von 2 Mol. Acetylaceton am Rückflußkühler, so verwandelt sich die Molybdänsäure in eine tiefgelbe Kristallmasse, die abgesaugt und lufttrocken analysiert wurde. Die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

0,1976 g Subst. gab	0,0844 g MoO_3		Mo =	28,47%
0,1636 „ „ „	0,0692 „ MoO_3		Mo =	28,20%
0,2315 „ „ „	0,1013 „ MoO_3		Mo =	29,17%
0,1782 „ „ „	0,0762 „ MoO_3		Mo =	28,51%
0,1744 „ „ „	0,2352 „ CO_2	und	C =	36,79%
	0,0785 „ H_2O		H =	5,03%

Hieraus berechnet sich die Formel:



	Berechnet	Gefunden
Mo:	29,44%	28,47, 28,20, 29,17, 28,51%
C:	36,83%	36,79%
H:	4,29%	5,03%

Dieser Befund stimmt mit den Angaben von Rosenheim und Bertheim vollständig überein, und hiermit wäre das Diacetylacetonmolybdäntrioxyd analog zusammengesetzt wie die oben erwähnte Verbindung der Molybdänsäure mit dem Salicylsäurephenylester.

Wie manche Metallacetylacetonate reagiert auch die vorliegende Substanz mit organischen Aminen. Erhitzt man das Diacetylacetonat kurze Zeit schwach mit 1 Mol. Pyridin, so tritt eine heftige Reaktion ein, und die entstandenen tiefgelben Kristalle werden durch Waschen mit Alkohol gereinigt und lufttrocken analysiert. Ihre Analysen führten zu folgenden Ergebnissen:

0,1487 g	Subst. gab	0,0693 g MoO_3	Mo = 31,07%
0,0824 „	„ „	0,0381 „ MoO_3	Mo = 30,83%
0,1913 „	„ „	0,0889 „ MoO_3	Mo = 30,98%
0,2338 „	„ „	0,1078 „ MoO_3	Mo = 30,74%
0,1466 „	„ „	8 ccm N bei 22,5° und 770 mm Druck	N = 6,02%
0,1516 „	„ „	8,2 ccm N bei 18° und 761 mm Druck	N = 5,74%
0,3813 „	„ „	16,2 ccm N bei 21° und 765 mm Druck	N = 4,89%
0,3307 „	„ „	0,4826 g CO_2 und	C = 39,82%
		0,1182 „ H_2O	H = 4,04%

Hieraus berechnet sich die Formel:

$$MoO_2(C_5H_5N)(CH_3COCHCOCH_3)$$

	Berechnet	Gefunden
Mo:	31,37%	31,07, 30,83, 30,98, 30,74%
N:	4,57%	6,02, 5,74, 4,89%
C:	39,21%	39,82%
H:	3,92%	4,04%

Bei der vorliegenden Reaktion ist hiernach ein Mol. Acetylaceton durch ein Mol. Pyridin ersetzt, und diese Tatsache legt die Erwägung nahe, daß in der Acetylacetonverbindung das Molybdän die Koordinationszahl 4 zeigt, indem einmal ein Acetylaceton ein Sauerstoffatom vom MoO_3 ersetzt und ein zweites Mol. Acetylaceton koordinativ angelagert ist. Dieses zweite Mol. Acetylaceton wäre in der Pyridinverbindung durch ein Mol. Pyridin ersetzt. Wie ersichtlich, bestehen hier noch einige Widersprüche in der konstitutiven Auffassung dieser Verbindungsklassen, die weitere Untersuchungen noch wünschenswert machen.

5. Molybdänsäurebrenzcatechinate.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, ist vor allem das Brenzcatechin geeignet dazu, sowohl mit Anionen wie mit Kationen innerkomplexe Salze zu bilden, und diese seine Eigenschaft bewährte es auch der Molybdänsäure gegenüber. R. F. Weinland und J. Gaisser [19]) beobachteten zuerst, daß bei Zusatz von Brenzcatechin zur Lösung von Paramolybdaten eine tiefrote Färbung auftrat, deren Bildung auf die Entstehung innerkomplexer Brenzcatechinatomolybdate zurückzuführen war. Sie isolierten aus dieser Lösung zwei Reihen von Salzen, nämlich im reinen Zustande Verbindungen, die auf 1 Molybdat 1 Brenzcatechin im Anion enthielten und denen sie die Formeln:

$$(Mo\begin{matrix}O_3\\OC_6H_4O\end{matrix})\begin{matrix}R\\H\end{matrix} \quad \text{und} \quad (Mo\begin{matrix}O_2\\OC_6H_4O\end{matrix})R_2$$

zuschrieben. Sie erhielten hier ein Ammoniumsalz und Salze organischer Basen, wie von Pyridin, Chinolin und Tetramethylammonium.

Ferner erhielten sie Pyridinsalze, eine Dibrenzcatechinmolybdänsäure

$$(Mo\begin{matrix}O_2\\(OC_6H_4O)_2\end{matrix})H_2,$$

19) Zeitschrift f. anorg. Chemie 108, 231 (1919)

die aber wechselnde Mengen angelagerten Brenzcatechins enthielten und deren Existenz deswegen wohl noch nicht als ganz sichergestellt angesehen werden kann. Angesichts der bei den Salicylaten gemachten Beobachtungen erschien die Annahme über die Konstitution dieser Brenzcatechinverbindungen zweifelhaft, und diese Zweifel wurden durch folgende Tatsachen verstärkt.

Versetzt man, wie hier festgestellt wurde, wässerige Lösungen von normalen Molybdaten der Formel R_2MoO_4 mit Brenzcatechin, so tritt nur eine außerordentlich schwache Gelbfärbung auf, ein Beweis dafür, daß eine Reaktion hier nicht oder nur sehr schwach eintritt. Verwendet man aber Paramolybdate, so tritt sofort eine tief purpurrote Färbung auf.

Diese Tatsache scheint mir dafür zu sprechen, daß in den Monomolybdänbrenzcatechinaten Weinlands nicht s a u e r e Salze einer solchen Säure vorliegen, sondern (ebenso wie bei der Salicylsäure) Neutralsalze einer Dibrenzcatechindimolybdänsäure

$$H_2(Mo_2O_5(C_6H_4O_2)_2)$$

mithin Derivate des Dimolybdänatanions $(Mo_2O_7)''$.

Es gelang, von dieser Verbindungsreihe zwei neue gut kristallisierte Salze zu erhalten.

a) B a r i u m d i b r e n z c a t e c h i n a t o d i m o l y b d a t.

Eine wässerige Lösung von 1 Mol. Natriumparamolybdat $5\,Na_2O\,.\,12\,MoO_3\,.\,27\,H_2O$ wurde mit 12 Mol. Brenzcatechin versetzt und die tiefrote Lösung, aus der Kristalle direkt nicht zu erhalten waren, mit einem Ueberschusse von Bariumchlorid vermischt. Nach 24 Stunden Stehen kristallisierte aus der Lösung ein schönes hellrot gefärbtes Salz aus, das mikroskopisch aus einheitlichen in der Durchsicht tiefgelben Kristallblätterchen bestand. Die Analysen des lufttrockenen Präparates führten zu folgenden Ergebnissen:

$$Ba(Mo_2O_5(C_6H_4O_2)_2) + 9\,H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
Ba:	17,41%	17,83, 17,68%
MoO_3:	36,59%	36,66, 36,64%
C:	18,30%	18,17, 18,24%
H:	3,30%	3,29, 3,44%

b) Guanidiniumdibrenzcatechinatodimolybdat.

Aus der Lösung des Natriumsalzes kristallisiert, beim Zusatz von überschüssigem Guanidinchlorid ähnlich wie beim Bariumsalze, das Guanidiniumsalz in schönen tiefroten Kristallnadeln. Die Analyse dieses Produktes führte zu folgenden Ergebnissen:

$$(NHC\langle^{NH_2}_{NH_3})_2(Mo_2O_5(C_6H_4O_2)_2)$$

	Berechnet	Gefunden
MoO_3:	47,52%	48,90, 48,77, 48,82%
N:	13,86%	14,29, 14,26%
C:	27,72%	27,24, 27,83%
H:	2,97%	3 75, 3,29%

Bemerkenswert ist, daß dieses Guanidiniumsalz vollkommen kristallwasserfrei ist. Die Analogie der Zusammensetzung dieser Verbindungen mit den Salicylatosalzen bestätigt die Richtigkeit der Formel, insbesondere in dem Punkt, daß nicht ein innerkomplexes Brenzcatechinat des Molybdänats, sondern ein solches des Dimolybdats vorliegt.

Anhang.

6. Wolframsäurebrenzcatechinate.

Infolge seiner starken Neigung zur Bildung innerkomplexer Salze reagiert das Brenzcatechin auch mit Wolframsäure, die an und für sich in Bezug auf die Entstehung innerkomplexer Salze wenig reaktionsfähig ist. Wie bei den Molybdaten tritt beim Zusatz von Brenzcatechin zu wässerigen Lösungen von normalen Wolframaten der Formel $R_2WO_4 X H_2O$ eine sichtbare Reaktion nicht ein. Wählt man aber Parawolframat, so zeigt sich eine intensive rote Färbung, die allerdings hinter den Paramolybdaten zurücksteht und erst beim Zusatz eines starken Ueberschusses von Brenzcatechin eine größere Intensität erreicht. Aus dieser Lösung lassen sich, wie bei den Molybdaten, durch Zusatz von Bariumchlorid, Guanidiniumchlorid und Pyridinchlorid braunrote bis rote kristallinische Niederschläge fällen, die allerdings infolge der geringeren Löslichkeit der brenzcatechinfreien Wolframate nicht ganz rein zu erhalten sind. Die Zusammensetzung des erhaltenen Bariumsalzes spricht aber dafür, daß sie den Brenzcatechinatomolybdaten analog zusammengesetzt sind. Es ist wahrscheinlich, daß es bei der weiteren Verfolgung der Reaktion, die hier nur nebenbei beobachtet wurde, gelingen wird, auch diese Verbindungen rein darzustellen.

a) Bariumdibrenzcatechinatodiwolframate.

Setzt man zu einer wässerigen Lösung von Natriumparawolframat $5 Na_2O . 12 WO_3 . 28 H_2O$ eine Lösung von 24—36 Mol. Brenzcatechin, das heißt auf 1 Mol. WO_3 2—3 Mol. Brenzcatechin, so erhält man eine tiefrot gefärbte Lösung. Man fügt nun allmählich Bariumchlorid hinzu und zwar so lange, wie sich der anfangs entstehende Niederschlag beim Umrühren wieder löst. Nach 24 Stunden Stehen scheidet sich ein reicher, aus braunroten Kristallnadeln bestehender Niederschlag ab. Derselbe enthält noch geringe Men-

gen Brenzcatechin, wie die mikroskopische Beobachtung zeigt, ist aber von denselben nicht ganz zu befreien, da die Substanz sich bei der Extraktion mit absolutem Alkohol zersetzt. Er wurde deswegen direkt analysiert, und die Analyse führte zu folgenden Resultaten:

$$Ba(W_2O_5(C_6H_4O_2)_2) + 9\,H_2O$$

	Berechnet	Gefunden
WO_3:	48,18%	48,23, 49,11%
Ba:	14,22%	11,87, 11,56%
C:	14,95%	16,44, 16,31%
H:	2,70%	2,55, 2,54%

Dieselbe zeigt (trotzdem der Bariumgehalt um einige Prozente zu niedrig gefunden ist und die Kohlenstoffwerte infolge der Beimengung des Brenzcatechins so hoch sind), daß die Formel der des Bariumdimolybdato-Dibrenzcatechinats vollständig entspricht.

Hervorzuheben ist noch Folgendes: Wird bei der Darstellung, ebenso wie bei dem Molybdat auf 1 Mol. WO_3 nur 1 Mol. Brenzcatechin angewendet, so erhält man hier ein durch Bariumwolframat sehr stark verunreinigtes Präparat: Ein Beweis dafür, daß der Wolframatkomplex viel stärker hydrolytisch gespalten wird als der Molybdänatkomplex.

* * *

Bei Umsetzung der Lösung des Natriumsalzes mit Guanidinchlorid und Pyridinchlorid erhält man ebenfalls braunrote kristallinische Niederschläge. Diese sind aber so stark mit den schwer löslichen brenzcatechinfreien Wolframaten verunreinigt, daß ihre Analysen keine brauchbaren Resultate ergaben. Diese Reaktionen werden (wie erwähnt) noch weiter verfolgt werden.

III. Zusammenfassung der erhaltenen Ergebnisse.

In den vorstehenden Untersuchungen sollte die Fähigkeit des Molybdäns, mit organischen Radikalen Alkylverbindungen zu bilden, festgestellt werden, und zu diesem Zwecke war zu ermitteln, ob die Verbindung einer bestimmten Wertigkeitsstufe des Molybdäns

besonders reaktionsfähig sich erweisen würde. Im weiteren Verlaufe der Arbeit wurde dann die Neigung des sechswertigen Molybdäns, innerkomplexe Salze mit organischen Radikalen zu bilden, kritisch untersucht.

I. 1. Es wurde als Ausgangsmaterial Molybdändibromid Mo_3Br_6 und Molybdäntribromid $MoBr_3$ rein dargestellt und analysiert. Es gelang dabei, die bisher beschriebenen Darstellungsmethoden etwas zu modifizieren und dadurch die Ausbeuten zu verbessern. Bei der Untersuchung der Eigenschaften dieser Verbindungen wurde die bisher unbekannte Bromosäure des zweiwertigen Molybdäns in schön kristallisierter Form erhalten als ein Alkoholat der Zusammensetzung:

$$HMo_3Br_7 \cdot 3{,}5\, C_2H_5OH.$$

2. Bei der Einwirkung von Grignards Reagens auf die Halogenverbindungen des Molybdäns zeigte sich, daß in schwachem Maße Molybdändibromid und in ausgesprochen starkem Maße das Molybdäntribromid in Reaktion trat. In letzterem Falle verlief die Reaktion äußerlich ganz ähnlich, wie sie von Hein bei der Einwirkung von $CrCl_3$ auf Grignards Reagens beobachtet wurde. Die hier entstandenen schmierigen Reaktionsprodukte verhielten sich den Lösungsmitteln gegenüber jedoch anders als die Chromverbindungen, so daß es bei Anwendung von Phenylmagnesiumbromid nicht gelang, eine analysierfähige Substanz zu erhalten.

Bei der Einwirkung auf Aethylmagnesiumbromid wurde bei mehrfach wiederholten Versuchen eine einheitliche, wenn auch noch nicht vollständig zu reinigende Verbindung dargestellt, deren Analysen annähernd auf die Formeln:

$$C_2H_5Mo\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_2H_5Mo\begin{matrix}OH\\Br\end{matrix} \cdot H_2O$$

stimmten.

Mit Sicherheit ergeben die Beobachtungen, daß, entgegen den Annahmen älterer Chemiker, das Molybdän in seinen dreiwertigen Verbindungen, zur Bildung von Alkylverbindungen neigt, deren weitere Untersuchung möglicherweise zur Auffindung gut charakterisierter Stoffe führen kann.

II. Bei der Untersuchung der innerkomplexen Verbindungen des sechswertigen Molybdäns zeigte sich, daß in dem Molybdänatanion $(MoO_4)''$ und den Dimolybdänatanionen $(Mo_2O_7)''$ nur ein Teil der Sauerstoffatome durch organische Radikale ersetzbar ist, sodaß sauerstoffhaltige innerkomplexe Anionen entstehen.

1. Die Untersuchungen der von Miolati beschriebenen Molybdänsäureformiate ergaben, daß hier offenbar charakterisierte Verbindungen nicht vorliegen, sondern daß bei der Einwirkung von Ameisensäure auf Paramolybdate, ganz analog wie es von der Einwirkung der Essigsäure schon lange bekannt ist, Dimolybdate entstehen, die mit überschüssigen Paramolybdaten und nach der Darstellungsmethode von Miolati auch wohl mit Formiaten gemischt sind.

2. Die Untersuchung der Salicylatomolybdate, die zuerst Weinland und Zimmermann dargestellt haben, zeigte, daß bei der Einwirkung von Salicylsäure auf Paramolybdate (und vor allem bei der Absättigung von wässerigen Lösungen von Salicylaten mit MoO_3) innerkomplexe Derivate des Dimolybdänsäureanions $(Mo_2O_7)''$ entstehen. Es wurden isoliert von den Disalicylatodimolybdaten:

$$K_2Mo_2O_5(C_6H_4\begin{cases}O\\CO_2\end{cases})_2 + 2\ H_2O$$

$$(NH_4)_2Mo_2O_5(C_6H_4\begin{cases}O\\CO_2\end{cases})_2 + 2\ H_2O \quad \text{oder } 4\ H_2O$$

und ferner ein Pyridiniumsalz analoger Zusammensetzung, das noch mit Pyridiniumsalicylat zusammenkristallisierte. Ferner wurden erhalten Salicylatodimolybdate:

$$K_2Mo_2O_6(C_6H_4\begin{cases}O\\CO_2\end{cases}) + 2\ H_2O$$

$$(C_5H_6N)\,HMo_2O_6(C_6H_4\begin{cases}O\\CO_2\end{cases}).$$

Ebenso wie die Salicylsäure verhalten sich organische Derivate derselben wie Salicylsäureester und Salicylaldehyd. Die von Rosenheim und Bertheim zuerst dargestellten Verbindungen wurden erneut

dargestellt und gelegentlich dieser Darstellungen festgestellt, daß das Einwirkungsprodukt von Methylalkohol auf $MoO_3 . 2 H_2O$ als ein Dialkoholat der Formel:

$$MoO_3(CH_3OH)_2$$

zu betrachten ist.

Analog den Salicylsäurederivaten verhält sich Acetylaceton gegen Molybdänsäure. Es wurde das Acetylacetonat

$$MoO_2 = (CH_3CO . CHCOCH_3)_2$$

neu dargestellt und durch Einwirkung von Pyridin die Pyridinverbindung

$$MoO_2(C_5H_5N)(CH_3COCHCOCH_3)$$

erhalten.

3. Noch beständigere innerkomplexe Molybdate als die Salicylsäure bildet Brenzcatechin. Die wohl charakterisierten, zum ersten Male dargestellten Salze

$$Ba(Mo_2O_5(C_6H_4O_2)_2)\ 9\,H_2O$$

$$(NHC\begin{matrix}NH_2\\ \diagup\\ \diagdown\\ NH_3\end{matrix})_2(Mo_2O_5(C_6H_4O_2)_2)$$

entsprechen ganz den Disalicylatodimolybdaten.

4. Anhangsweise wurde die Einwirkung von Brenzcatechin auf die weniger reaktionsfähigen Parawolframate beobachtet und dabei, wenn auch nicht in ganz reinem Zustande, das dem Molybdate ganz analoge Bariumsalz

$$Ba(W_2O_5(C_6H_4O_2)_2)\ 9\,H_2O$$

isoliert.

* * *

Vorstehende Arbeit wurde im Wissenschaftlich Chemischen Laboratorium Berlin N, Chausseestr. 8, in der Zeit vom Sommer-Semester 1923 bis Winter-Semester 1924/25 einschließlich ausgeführt. Während dieser Zeit mußten aus persönlichen Gründen, die meine Rückkehr in meine Heimat notwendig machten, die Versuche während des Winter-Semesters 1923/24 unterbrochen werden.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. Rosenheim, für die Anregung zu dieser Arbeit und stets gewährte Unterstützung meinen herzlichen Dank auszusprechen.

* * *

Nach beendeter Abfassung vorstehender Abhandlung mußte ich wiederum auf längere Zeit nach Aegypten zurückkehren. Unterdessen erschien eine ausführliche Untersuchung von R. Weinland und seinem Mitarbeiter (Zeitschrift f. anorg. Chemie 150, 177) bei der Redaktion der Zeitschrift, abgefaßt am 17. November 1925, in der die innerkomplexen Salze der Molybdänsäure und teilweise auch der Wolframsäure mit Polyphenolen und Salicylsäure behandelt sind.

Eine Anzahl der hier erhaltenen Verbindungen decken sich vollständig mit den von Weinland beschriebenen, während einige andere, von mir erhaltene, in der Arbeit von Weinland nicht erwähnt werden. Soweit dieselben Salze beschrieben sind, sind die beiderseitig erhaltenen Resultate vollständig übereinstimmend, doch unterscheiden sich unsere Darlegungen teilweise in Bezug auf die Struktur der erhaltenen Verbindungen.

Lebenslauf.

Ich, Ali Ibrahim, geboren am 28. Juni 1896 zu Schoback, Scharkiah, Aegypten, Sohn des verstorbenen Gutsbesitzers Scheikh Ibrahim Ali, bin ägyptischer Nationalität und mohammedanischer Konfession.

Ich habe die Reifeprüfung von der Oberrealschule in Kairo im Jahre 1918.

Im Jahre 1920 kam ich nach Deutschland. Hier wurde ich nach Erlernen der deutschen Sprache im Wintersemester 1920/21 an der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin bei der philosophischen Fakultät bis zum Wintersemester 1924/25 immatrikuliert.

Ich mußte aus persönlichen Gründen mein Studium während des Winter- und Sommersemesters 1923—1924 unterbrechen.

Meine Doktorarbeit fertigte ich 1925 an.